

CLIPPEDIMAGE= JP401167206A

PAT-NO: JP401167206A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01167206 A

TITLE: PRODUCTION OF NIOBIUM NITRIDE

PUBN-DATE: June 30, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJIKAWA, TAKAO

TAKAGI, IKUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KOBE STEEL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62326471

APPL-DATE: December 22, 1987

INT-CL (IPC): C01B021/06;C04B035/58

US-CL-CURRENT: 423/409

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a niobium nitride in high purity and high reproducibility of the composition, by specifying the temperature and nitrogen pressure and controlling the ratio of Nb to N₂.

CONSTITUTION: A raw material composed of metallic Nb is directly reacted with high-pressure N₂ at a high temperature (>700°C) while controlling the ratio of both reactants in high accuracy to convert the total or a part of Nb into nitride. The above mentioned raw material composed of metallic Nb includes a powder-molded material, a wire, etc., as well as powder. The process enables the production of a sintered Nb

nitride, a superconductor,
or a coil, etc., having high purity and considerably high
density. The
nitriding reaction can be performed to a specific
conversion only by the
control of the temperature, however, it is effective to
keep the N_2
pressure to $\geq 10 \text{ kg/cm}^2$, preferably
 $\geq 100 \text{ kg/cm}^2$ in order
to advantageously perform the reaction.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-167206

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月30日

C 01 B 21/06
C 04 B 35/58Z A A
1 0 1A-7508-4G
D-7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 ニオブ窒化物の製造方法

⑭ 特 願 昭62-326471

⑮ 出 願 昭62(1987)12月22日

⑯ 発 明 者 藤 川 隆 男 兵庫県神戸市須磨区神の谷7丁目7番100-301号
 ⑯ 発 明 者 高 木 郁 二 兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2丁目3番1号
 ⑰ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 宮本 泰一

明 細 書

1. 発明の名称

ニオブ窒化物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属ニオブからなる原料を高圧の窒素と両者の比率を制御して700℃以上の高温下で直接反応させ、ニオブの一部または全部を窒化物に変換させることを特徴とするニオブ窒化物の製造方法。
2. 窒素圧力が10kg/cm²以上、好ましくは100kg/cm²以上である特許請求の範囲第1項記載のニオブ窒化物の製造方法。
3. 原料ニオブが粉末である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。
4. 原料ニオブが粉末成形体である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。
5. 原料ニオブが線材である特許請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ窒化物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

本発明は超電導材料として用いられるニオブ窒化物(NbN)を製造する方法に関するものである。
(従来の技術)

ニオブ窒化物、特に結晶構造がB1型の窒化物 NbN は超電導転移温度16.9K の超電導材料として知られており、中性子照射に強いことカーボンファイバ表面にCVD法で堆積させて核融合炉用超電導磁石のコイルとして使用する線材を製造する試みが進められている。また近時、熱サイクルに強い特性をもつことから高信頼性ジョセフソン素子材料として注目されてきた。

しかし、かかるB1型の NbN は常圧下ではニオブと窒素とを熱平衡的に反応させて製造することは困難であり、従って、従来では上述のようなCVD法あるいは反応スパッタリング法で非熱平衡的に合成することが行われて来た。即ち、常圧下ではニオブを窒素と直接反応させて製造することは殆ど不可能とされていた。

一方、金属材料を窒素と直接反応させて窒化物を合成する技術に関しては、例えば特開昭55-716

72号公報があり、Si, Ti, B, Al, Be の粉末成形体を高压の窒素と反応させると効率よく反応が進み、常圧下で窒化させるよりも短時間で窒化できることが示されている。

しかし、この公報においても上記ニオブ(Nb)の如く常圧下において熱平衡的に直接窒化できない材料については示していないことは勿論、他にも高压の窒素と反応させた試みは一切なされていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは上述の如き実状に鑑み、前記公報に開示された技術を含め、高压の窒素ガスと種々の金属の反応性について研究を行って来たが、種々の高融点材料について実験を進めてゆくうちに常圧下で熱平衡的に窒素と反応して窒化物を生成し難いとされているニオブについて非常に安定に、かつ再現性よく窒化できることを見出すに至った。

即ち、本発明は上記知見に立脚し、温度、窒素圧力、特に温度を制御し、ニオブと窒素の比率を制御することにより高純度かつ組織の再現性良く

ニオブ窒化物を得ることを目的とするものである。
(問題点を解決するための手段)

しかして、上記目的を達成する本発明の特徴とするところは、金属ニオブからなる原料を高压の窒素と両者比率を精度よく制御して 700℃ 以上の高温下で直接反応させ、ニオブの一部又は全部を窒化物に変換することにある。

ここで、上記金属ニオブからなる原料としては粉末はもとより粉末成形体、線材などが含まれ、これによって夫々、高純度の窒化ニオブ粉末や窒化度を制御した粉末、高純度かつ、かなり高密度の窒化ニオブ焼結体、超電導体やコイルなどの製造を可能ならしめる。

また、窒化反応は温度のみの制御で所定量窒化させることが可能であるが、より反応を有利に進めてゆく面から窒素圧力を 10kg/cm² 以上、好ましくは 100kg/cm² 以上とすることが効果的である。

以下、更に本発明を見出すに至った経緯をふまえ、その内容につき詳述する。

即ち、本発明者らは後述の実施例 1 に示すニオ

- 3 -

ブ粉末成形体を用いて温度、窒素圧力および反応時間を種々変化させて窒化物の生成状況調査を行った。図はこのときの反応時間(所定の温度、窒素圧力での保持時間)を 1 時間とし、窒素圧力を変化させたときの温度と窒化に伴う重量増加の実測例である。図中、重量増加 15.08 % の線はニオブと窒素が 1 : 1 の窒化物、即ち NbN を生成した時の理論値を示す。

この図から窒素圧力 10kg/cm² 以上、特に 100kg/cm² 以上では窒化量は窒素圧力には殆ど依存せず反応温度のみに依存することが理解される。

又、同粉末すべてを NbN に変換したい場合には圧力についての制御は余り行わずとも温度を 1300℃ に制御するのみでよく、更に 50% を NbN に変換したい場合には 1040℃ に制御するのみでよいことが分かる。とりわけ、特筆すべきことは 1300℃ 以上で処理を行うことにより過剰の窒素を含ませることが可能であり、かつ、約 7% が限界ということである。これは例えば窒化ニオブ焼結体を通常のスパッタリングやアーキオンプレATING

- 4 -

に使用する場合に、使用時に抜け易い窒素をあらかじめ富化しておくことが可能であることを示しており、極めて有用である。

かくして、本発明方法においては 700℃ 以上の温度下でニオブ原料と高压窒素の比率を制御して窒化反応を行わせることが肝要である。

次に本発明の具体的実施例を掲げる。

(実施例 1)

純度 99% 以上、粒度 325 メッシュ以下のニオブ粉末を、内径 15mm のゴムチューブ中に充填し、圧力 2000kg/cm² でラバープレス処理して外径 13mm 弱の成形体を作製した。この成形体をアルミナルツボ中、アルミナ粉末に埋設し、このルツボを HIP 装置中にセットした。真空引き、窒素ガスによるガス置換を行った後、窒素ガスを 100kg/cm² 充填した。次いで、昇温および窒素ガスの増圧を行い、最終的に 1300 度、1800kg/cm² で 1 時間保持を行った。降温、降圧した後、サンプルを取り出したところ、半導性の焼結体となっていることが判明した。処理前後における重量増加は 15.1% で、

- 5 -

- 6 -

100 % NbNに変換されていることが確認された：
X線回折法により結晶構造を調査し、NaCl型、
即ちB1型であることを確認した。また、不純物量
0.5 %以下と高純度で相対密度91%と反応焼結耐
としては高密度であることが判明した。

(実施例2)

直径0.5 mmのニオブ線を3本合わせてヨリ線と
し、これを内径30mm、ターン数10のコイル状に巻
きあげ、アルミナ粉末中に埋め、アルミナルツボ
の中にセットした。これをHIP装置中に入れ、
実施例と同じ操作で処理を行った。処理後、これ
をとりだしたところ、ほぼもとの形状を保った状
態で窒化されており、重量増加と線断面の調査結
果から、ほぼ100%窒化が進んでいることが確認
された。

(発明の効果)

以上のように本発明方法は、金属ニオブを高圧
の窒素と直接反応させて高純度かつ NbNの比率を
精度よく制御してニオブの一部もしくは全部を窒
化物に変換してニオブ窒化物を製造する方法であ

り、700℃以上の温度下で Nb とN の比率を制御
して窒化させることにより従来、困難とされてい
たニオブの直接窒化が可能となり、高純度の窒化
ニオブ粉末や窒化度を制御した粉末あるいは高純
度かつかなり高密度の窒化ニオブ焼結体、更には
超電導体やコイルの製造が可能となっており、近時、
注目されている超電導材料分野を始め、各種分野
へのニオブ窒化物の使用を拡げ、ニオブについて
非常に安定、かつ再現性よく窒化物を提供するこ
とができる顕著な効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

図は窒素圧力を変化させたときの温度と窒化に伴
う重量増加の関連を示す図表である。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所
代理人 弁理士 宮 本 泰 一

